

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-280274

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 2002-079838

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2002

(72)Inventor : WATANABE MAKOTO  
HONMA AKIRA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner having stable electrification property and high durability, in particular, to provide a toner with which an image having little fog can be formed in a high humidity and high temperature environment without generating white stripes or filming even when the number of printed sheets increases.

**SOLUTION:** In the electrophotographic toner comprising color particles comprising a binder resin, a colorant and an electrification controlling agent, and an external additive, the coloring agent comprises magnetic powder subjected to the surface treatment with a silane coupling agent, and the color particles have 2 to 10  $\mu$ m volume average particle size (dv), contain color particles having  $\geq 16 \mu$ m particle size by  $\leq 5$  vol.% in the distribution of the particle size and particles of 2 to 3.17  $\mu$ m particle size by  $\leq 40$  number %. The average sphericity (Sc/Sr) of the particles calculated by dividing the area (Sc) of a circle having the absolute maximum length of the particle as the diameter by the substantial projection area (Sr) of the particle is 1 to 1.3.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-280274 ✓

(P2003-280274A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマート\* (参考)

G 0 3 G 9/09

G 0 3 G 9/08

2 H 0 0 5

9/08

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-79838 (P2002-79838)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 誠

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 本間 彰

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム (参考) 2H005 AA02 AA15 CA21 EA05 EA10

FA07

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 安定した帯電性と高い耐久性を有するトナー、特に印字枚数が多くなっても白筋やフィルミングの発生がなく、高温高温環境下でカブリの発生が少ない画像を形成できるトナーを提供すること。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂から成る着色粒子と、外添剤とを、含有する電子写真用トナーにおいて、該着色剤としてシランカップリング剤で表面処理された磁性粉であり、該着色粒子が、体積平均粒径 (d<sub>v</sub>) が2~10 μmであり、その粒径分布において、粒径16 μm以上の着色粒子が5体積%以下であり、粒径2~3.17 μmの着色粒子が40個数%以下であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積 (S<sub>c</sub>) を粒子の実質投影面積 (S<sub>r</sub>) で除した平均球形度 (S<sub>c</sub>/S<sub>r</sub>) が1~1.3である電子写真用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂から成る着色粒子と、外添剤とを、含有する電子写真用トナーにおいて、該着色剤が疎水化処理された磁性粉であり、該着色粒子が、体積平均粒径( $d_v$ )が $2\sim 10\mu m$ であり、その粒径分布において、粒径 $16\mu m$ 以上の着色粒子が5体積%以下であり、粒径 $2\sim 3.17\mu m$ の着色粒子が40個数%以下であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で除した平均球形度( $S_c/S_r$ )が $1\sim 1.3$ である電子写真用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真の現像に用いられる電子写真用トナーに関し、更に詳しくは、安定した帯電性と優れた耐久性を有する電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法による画像形成方法では、光導電性物質を利用して、種々の手段により潜像保持体としての感光体上に静電潜像を形成し、次いでその静電潜像を帯電したトナーを用いて現像を行なって可視像とし、更に紙などの転写材に可視像を転写した後、熱、圧力または有機溶剤等によって転写材に定着している。転写後の感光体表面はクリーニングブレードでクリーニングされ、同じ操作を繰り返して、新しい画像を形成する。こうした電子写真用の粉体トナーは、一成分トナーと二成分トナーに分類され、それぞれのトナーは、更に磁性トナーと非磁性トナーに細分類される。

【0003】これらのトナーに使用される黒色着色剤としては、非磁性トナーにおいては、通常カーボンブラックが使用されている。磁性トナーにおいては、磁性を有するマグネタイトやフェライト等の粉体が黒色を呈しているため、この磁性粉が黒色着色剤として作用しているが、一部、カーボンブラックを併用したものがある。この黒色着色剤として使用しているカーボンブラックは、炭化水素の高温熱分解により製造されているが、その際、未反応生成物として微量のアントラセンやピレン等の多環芳香族炭化水素(PAH=Poly Aromatic Hydrocarbon)がカーボンブラックの表面に吸着していることが分かっている。近年、そのPAHの中に発ガン性物質が含まれていることから、トナー材料としてカーボンブラックを規制する動きもある。

【0004】一方、トナーの製造方法としては、熱可塑性樹脂に、着色剤や荷電制御剤等を加え、混合機で予備混合した後、加熱混練機中で溶融混練し、樹脂中に着色剤などを分散せしめ、冷却後、粗粉碎、微粉碎し、その後、所望の粒径が得られるように分級する粉砕法が知られている。しかしながら、この粉砕法は、製造工程が複

雑であり且つ電氣的または磁氣的性質が不均一となり満足のいく特性が得られないことがあり、これに代わる方法として重合法によるトナーの製造方法が提案されている。

【0005】特開昭61-28956号公報には、重合性単量体と疎水化処理マグネタイトとカチオン性単量体をグラフトした炭化水素化合物とを、アニオン性分散剤を用いて懸濁重合したワデル球形度が $0.95\sim 1.00$ 、個数平均径が $5\sim 25\mu m$ である静電荷像現像用トナーが、特開昭61-28956号公報には、重合性単量体とマグネタイトと極性ポリマーとを、該極性ポリマーと反対の荷電を有する分散剤を含有する分散媒中で懸濁重合したトナーが、二成分現像法、磁性一成分現像法及び非磁性一成分現像法等に適用できることが記載されている。しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記のトナーを非磁性一成分現像法で適用したところ、印字枚数が多くなると白筋やフィルミングが発生し、高湿高温環境下ではカブリも発生するという問題を抱えていることが分かった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非磁性一成分現像法による電子写真法において、人体に対して悪影響があると考えられるPAHを含有するカーボンブラックを使用することなく、安定した帯電性と高い耐久性を有する電子写真用トナーを提供すること、特に印字枚数が多くなっても白筋やフィルミングの発生がなく、高湿高温環境下でカブリの発生が少ない画像を形成できる電子写真用トナーを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、着色剤として疎水化処理された磁性粉を使用した特定の粒径分布を有する電子写真用トナーを非磁性一成分現像法に使用することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基いて、本発明を完成するに至った。かくして本発明によれば、結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂から成る着色粒子と、外添剤とを、含有する電子写真用トナーにおいて、該着色剤が疎水化処理された磁性粉であり、該着色粒子が、体積平均粒径( $d_v$ )が $2\sim 10\mu m$ であり、その粒径分布において、粒径 $16\mu m$ 以上の着色粒子が5体積%以下であり、粒径 $2\sim 3.17\mu m$ の着色粒子が40個数%以下であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で除した球形度( $S_c/S_r$ )が $1\sim 1.3$ である電子写真用トナーが提供される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明の電子写真用トナーは、着色粒子と外添剤とを含有する。着色粒子は、結着樹脂と、着色剤としての疎水化処理された磁性粉と、帯電制御樹脂とを含有する。

【0009】結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

【0010】着色剤として使用する疎水化処理された磁性粉は、黒色を呈するものであれば特に限定されない。この疎水化処理された磁性粉は、市販品を購入して使用してもよいが、未処理の磁性粉を疎水化処理して使用することもできる。黒色を呈する磁性粉としては、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびそれらの混合物等が挙げられる。

【0011】疎水化処理剤としては、シランおよびチタン系カップリング剤、シリル化剤、シリコンオイルなどを挙げることができる。具体的には、ビニルトリクロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン等のシラン系カップリング剤；イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート等のチタン系カップリング剤；ヘキサメチルジシラザン、トリアルキルアルコキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のシリル化剤；ジメチルシリコンオイル、メチル水素シリコンオイル等のシリコンオイル；等が挙げられる。疎水化処理による疎水化度は、通常、0.05～10%であり、好ましくは、0.1～5%である。これが小さいと、疎水化処理が不均一となり、磁性粉の分散性が低下することがあり、逆に大きいと、疎水化処理剤が、疎水化処理した磁性粉から遊離することがあり、これがトナー中に含有されると、トナー帯電特性に悪影響を及ぼすことがある。この疎水化度は、メタノール法により測定することができる。

【0012】磁性粉の粒径は、通常、0.05～1 $\mu$ m、好ましくは0.1～0.5 $\mu$ mである。この粒径が0.05 $\mu$ mよりも小さいと、製造が困難になることがあり、逆に1 $\mu$ mより大きいとトナーが十分な着色性を発揮できなくなることがある。こうした着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、20～80重量部、好ましくは25～60重量部、さらに好ましくは30～50重量部である。これが少ないと、トナーが十分な着色性を発揮できなくなることがあり、逆に多いとトナーが十分な帯電性を得られなくなり、カブリが発生することがある。

【0013】本発明に用いる帯電制御樹脂は、トナー中の帯電量及び極性を制御することができる樹脂である。

この帯電制御樹脂は、その官能基の種類により、負または正に帯電する。負帯電制御樹脂としては、具体的には、特開昭63-88564号公報、特開平1-217466号公報、特開平4-362656号公報等に記載されているもの及びこれらの公報の記載に準じて合成したものが挙げられる。そのような樹脂として、重合体の側鎖に、①カルボキシル基またはその塩、②フェノール基またはその塩、③チオフェノール基またはその塩及び④スルホン酸基またはその塩から選ばれる置換基を有する樹脂等が挙げられる。塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等の金属との塩およびアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩が挙げられる。これらの中でも、重合体の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものが好ましく、ビニル単量体単位を有する重合体鎖の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものがより好ましい。この樹脂は、例えば、スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体とこれと共重合可能な他のモノビニル単量体を共重合することによって得られる。

【0014】スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体としては、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体単位の量は、負帯電制御樹脂中に、通常0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に行うことができずに黒化度が低下するようになり、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きく、カブリが発生することがある。

【0015】スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体と共重合可能な他のモノビニル単量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、

（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、等が挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げられる。エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、（メタ）アクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

【0016】負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常2,000～50,000、好ましくは4,000～40,000、さらに好ましくは6,000～30,000

10

20

30

40

50

0である。分子量が小さいと保存性が低下することがあり、逆に大きいと分散を十分に行うことができず帯電量が低下することがある。また、ガラス転移温度は、通常40～80℃、好ましくは45～75℃、さらに好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度が低いとトナーの保存性が悪くなることもあり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0017】正帯電制御樹脂としては、具体的には、特開昭61-172155号公報、特開昭63-60458号公報等に開示されているもの及びこれらの公報の記載に準じて合成したものが挙げられる。そのような樹脂として、具体的には、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 等のアミノ基を含有する樹脂、及び前記アミノ基がアンモニウム塩化された官能基を含有する樹脂が挙げられる。上記の樹脂は、①アミノ基を含有するモノビニル単量体とそれと共重合可能なモノビニル単量体を共重合することによって、②①で得られた共重合体をアンモニウム塩化することによって、③アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体とこれと共重合可能なモノビニル単量体とを共重合すること等によって得ることができる。アミノ基を含有するモノビニル単量体として、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；(メタ)アクリル酸3-(ジメチルアミノ)プロピル等の(メタ)アクリル酸系誘導体；アリルアミン；2-アミノスチレン、4-アミノスチレン等のスチレン系誘導体；等が挙げられる。アンモニウム塩化剤としては、通常使用されている、沃化メチル、沃化エチル、臭化メチル、臭化エチル等のハロゲン化アルキル；パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピル等のパラトルエンスルホン酸アルキルエステル；等を使用することができる。

【0018】アミノ基及びアンモニウム塩基等の官能基を有するモノビニル単量体単位の量は、正帯電制御樹脂中に、通常0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に行うことができず黒化度が低下するようになり、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きく、カブリが発生することがある。

【0019】アミノ基またはアンモニウム基と共重合可能な他のモノビニル単量体としては、前記正帯電制御樹脂において、スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体と共重合可能な他のモノビニル単量体として例示したものと同様なエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。

【0020】正帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常

2,000～30,000、好ましくは4,000～25,000、さらに好ましくは6,000～20,000である。分子量が小さいと保存性が低下することがあり、逆に大きいと分散を十分に行うことができず帯電量が低下することがある。また、ガラス転移温度は、通常40～100℃、好ましくは45～80℃、さらに好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度が低いとトナーの保存性が悪くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0021】これらの帯電制御樹脂は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは0.3～25重量部であり、多くの場合、1～20重量部程度で良好な結果を得ることができる。

【0022】着色粒子は、離型剤を含有していることが好ましい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0023】これらのうち、合成ワックス（特にフィッシュアトロプシュワックス）、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは40～160℃、更に好ましくは50～120℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましく、その中でも、分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.5～50重量部、好ましくは1～20重量部である。

【0024】着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（カプセル型ともいう）の粒子とすることができる。コアシェル型着色粒子では、低軟化点物質の内部（コア層）をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保

10

20

30

40

50

存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。コアシェル型着色粒子を得るための方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法を採用することができる。特にin situ重合法や相分離法は、製造効率がよいので好ましい。また、コアシェル型着色粒子のコア粒子は、粉砕法により得られたものでも、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたものであっても良い。

【0025】コアシェル型着色粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20~99.9/0.1で使用される。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

【0026】コアシェル型着色粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001~1 $\mu$ m、好ましくは0.003~0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.005~0.2 $\mu$ mである。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はない。コアシェル型着色粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより測定することができ、電子顕微鏡でコア層とシェル層とを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及び着色粒子製造時に用いたシェル層を形成する重合性単量体の量から算定することができる。

【0027】本発明の電子写真用トナーに含有される着色粒子の体積平均粒径( $d_v$ )は、2~10 $\mu$ mであり、好ましくは2~9 $\mu$ mであり、より好ましくは3~8 $\mu$ mである。体積平均粒径( $d_v$ )/個数平均粒径( $d_p$ )は特に限定されないが、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。本発明のトナーに含有される着色粒子は、その粒径分布において、粒径16 $\mu$ m以上の着色粒子が5体積%以下であり、3体積%以下であるとより好ましい。16 $\mu$ m以上の着色粒子が多いと、印字する際に白筋が発生する。また、粒径2~3.17 $\mu$ mの着色粒子が40個数%以下であり、30個数%以下であるとより好ましい。粒径2~3.17 $\mu$ mの着色粒子が多いと、流動性が低下してカブリが発生する。上記の体積平均粒径及び粒径分布は、例えば、分級することによって上記範囲とすることができる。また、着色粒子の体積平均粒径及び粒径分布は、例えば、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)などを用いて測定することができる。

【0028】また、着色粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で除した平均球形度( $S_c/S_r$ )が1~1.3であり、1~1.2であるとより好ましく、1~1.1であると更に好ましい。平均球形度が1.3より大きくなると、転写

性が低下することがある。この平均球形度は、例えば、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法等を用いることにより上記範囲とすることができる。ここで、平均球形度は、着色粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID(ニレコ社製)により、フレーム面積に対する粒子の面積率を最大2%、トータル処理粒子数を100個の条件で測定し、得られた100個の着色粒子の球形度を平均した値である。

【0029】本発明に使用することのできる着色粒子は、その製法によって特に限定されない。例えば、

(1) 結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、疎水化処理された磁性粉、帯電制御樹脂、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉砕、分級することにより得られる着色粒子、(2) 結着樹脂原料である重合性単量体中に疎水化処理された磁性粉、帯電制御樹脂、離型剤等を溶解あるいは懸濁させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、所定温度まで加温して懸濁重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより得られる着色粒子、(3) 乳化重合や分散重合により得られた極性基を含有する結着樹脂の一次粒子を、疎水化処理された磁性粉並びに帯電制御樹脂を添加することで凝集させ二次粒子とし、更に結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより得られる着色粒子、(4) 親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに疎水化処理された磁性粉等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相、その後乾燥することにより得られる着色粒子等が挙げられる。これらの中でも、高解像度の画質や印刷の高速化に対応できるトナーを得る観点から(2)の重合法により得られた実質的に球状の着色粒子が好ましい。この重合法を採用することにより、着色粒子中に疎水化処理された磁性粉を均一に分散させることができる。

【0030】以下、重合法による着色粒子について説明する。結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、着色粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル単量体としては、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単

量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0031】モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有するその他のジビニル化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルを挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

【0032】また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、高温での保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有る重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のし易さの観点からメタクリロイル基が好ましい。

【0033】マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独または2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができるが、その中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独またはこれらを組み合わせて重合して得られる重合

体が好ましい。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0034】分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができ、これらは、単独で用いても、2種類以上を組み合わせても良い。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現できるので好ましい。

【0035】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径D<sub>p50</sub>が0.5μm以下で、90%である粒径D<sub>p90</sub>が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0036】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用する。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、重合後のトナー粒径が細くなり過ぎ、実用的でない。

【0037】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*n*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類な

どを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0038】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、更に好ましくは0.5~10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は造粒工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に、直接添加することもできる。

【0039】また、重合に際して、分子量調整剤を使用することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ブチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

【0040】上述した、好ましい着色粒子であるコアシェル型着色粒子を製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法が挙げられ、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色粒子が得られる。この時、*in situ*重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0041】*in situ*重合法によるコアシェル型着色粒子の製造方法を以下に説明する。コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型着色粒子を得ることができる。シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行なった重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0042】シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用

することができる。

【0043】シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコアシェル型着色粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0044】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-N-（1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、1~50重量%、好ましくは2~20重量%である。

【0045】外添剤は、一次粒子の平均粒径が5~18 nm、好ましくは7~16 nmのシリカ微粒子（A）から成る。好ましい外添剤は、一次粒子の平均粒径が0.1~1 μm、好ましくは0.2~0.8 μmである有機微粒子（C-1）または無機微粒子（C-2）を更に含有する。より好ましい外添剤は、一次粒子の平均粒径が20~60 nm、好ましくは25~50 nmのシリカ微粒子（B）を更に含有するものである。

【0046】シリカ微粒子（A）は、平均粒径が小さいと感光体がフィルミングを起し易く、逆に大きいと流動性が低下してカスレ易くなることがある。シリカ微粒子（B）は、平均粒径が小さいと感光体がフィルミングを起し易く、逆に大きいと流動性が低下してカスレ易くなることがある。有機微粒子（C-1）または無機微粒子（C-2）は、平均粒径が小さいと研磨性が低下し、大きいと流動性が低下することがある。

【0047】これらのシリカ微粒子（A）あるいはシリカ微粒子（B）は、特に限定されないが、疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理されたシリカ微粒子は一般にも市販されているが、その他シランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理して得ることもできる。疎水化処理の方法としては、この微粒子を高速で攪拌しながら、処理剤であるシリコンオイル等を滴下又は噴霧する方法、処理剤を溶解して攪拌している有機溶媒中に微粒子を添加混合後、熱処理する方法等が挙げられる。前者の場合、処理剤は有機溶媒等で希釈しても構わない。疎水化の程度はメタノール法で測定される疎水化度が20~90%、好ましくは40~80%である。疎水化度が小さいと高湿度下で吸湿し易く、疎水化度が高すぎると十分な研磨性が得られないことがある。

【0048】有機微粒子（C-1）は特に限定されないが、粒子同士のブロッキングを抑制するという点から、



微粒子を構成する化合物のガラス転移温度又は融点が、通常80～250℃、好ましくは90～200℃である。有機微粒子を構成する化合物として、メタクリル酸メチル重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。また、有機微粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った平均球形度( $S_c/S_r$ )は、特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2である。平均球形度が大きいと転写性が低下することがある。

【0049】無機微粒子(C-2)としては、上述した以外のシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、またそれらに錫やアンチモンを表面処理することによって導電性を付与したものなどが挙げられる。

【0050】シリカ微粒子(A)の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。この量が少ないと流動性が低下しカスレが発生することがあり、逆に多くなると流動性が高くなって、カブリ易くなることがある。シリカ微粒子(B)の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.1～1重量部、好ましくは0.2～0.7重量部である。この量が少ないと研磨性が低下しフィルミングが発生することがあり、逆に多くなると流動性が低下して、カスレ易くなることがある。有機微粒子(C-1)または無機微粒子(C-2)の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.1～2重量部で、好ましくは0.2～1重量部である。この量より少ないとフィルミングが発生することがあり、逆に多いと流動性が低下して、カスレ易くなることがある。

【0051】本発明の電子写真用トナーは、上記した着色粒子と外添剤とを、ヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌することによって、着色粒子の表面に外添剤を付着または一部埋め込ませることができる。これにより、帯電性、流動性及び、保存性等に優れる電子写真用トナーを調製することができる。

【0052】本発明の電子写真用トナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値( $\log(\Omega \cdot \text{cm})$ )が、通常10～13、好ましくは10.5～12.5のものである。体積固有抵抗値が小さいと、カブリが発生することがあり、逆に大きいと、トナー飛散、カブリ、フィルミングまたはクリーニング不良が発生することがある。また、本発明の電子写真用トナーは、温度23℃、湿度50%での環境(N/N環境下)、温度35℃、湿度80%での環境(H/H環境)下で、帯電量変化が少ないこと、所謂環境安定性が高いことが好ましい。その際、各環境間での帯電量の変化量は $5 \mu\text{C/g}$ 以下であることが好ましい。帯電量の変化量が多い場合、カブリが発生することがある。

【0053】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。本実施例においては、以下の方法で評価した。

#### 【0054】1. 着色粒子特性

##### (1) 粒径

着色粒子の粒径及び粒径分布は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)を使用して測定した。粒径2～3.17 $\mu\text{m}$ の着色粒子の個数%及び粒径16 $\mu\text{m}$ 以上の着色粒子の体積%は、この粒径分布から計算した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:100 $\mu\text{m}$ 、媒体:イソトンII、濃度10%、測定粒子個数:100000個の条件で行なった。

##### (2) 球形度

粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った値の平均球形度( $S_c/S_r$ )は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID(ニレコ社製)により、フレーム面積に対する粒子の面積率を最大2%、トータル処理粒子数を100個の条件で測定し、得られた100個の着色粒子の球形度を平均した値として算出した。

#### 【0055】2. トナー特性

##### (3) 体積固有抵抗

トナーの体積固有抵抗は、トナー約3gを直径5cmの錠剤成型器に入れ、約100kgの荷重を1分間かけて試験片を作製し、それを誘電体損測定器(安藤電気社製、機種名「TRS-10型」)を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定した。

##### (4) 帯電量

温度23℃、湿度50%(N/N)、温度35℃、湿度80%(H/H)環境下における帯電量を測定し、その環境変動の状況进行评估した。トナーの帯電量は、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(沖データ社製、商品名「マイクロライン3010C」)にトナーを入れ、前記環境下で一昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラ上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。

#### 【0056】3. 画質評価

##### (1) フィルミング

上述したプリンターにコピー用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度23℃、湿度50%(N/N)環境下で一昼夜放置後、5%濃度で連続印字を行い、500枚毎にハーフトーンの印字をさせて、白くぼけたフィルミングの発生する枚数を数えた。最終印字枚数は20,000枚である。表中の数字を20,000以上と記載しているものは、20,000枚連続印刷してもフィルミングが発生しなかった

ことを示す。

## (2) 白筋

上述したプリンターを用いて、現像装置にトナーを入れ、温度23℃、湿度50%の環境下で一昼夜放置後、転写材のコピー用紙に5%濃度で連続印字を行い、500枚毎に黒ベタ印字をさせて、白筋の発生する枚数を数えた。最終印字枚数は20,000枚である。表中の数字を20,000以上と記載しているものは、20,000枚連続印字しても白筋が発生しなかったことを示す。

## 【0057】(3) カブリ

前述したプリンターを用いて、温度23℃、湿度50%の(N/N)環境下及び温度35℃、湿度80%の(H/H)環境下で一昼夜放置後、5%濃度で連続印字を行い、20,000枚印字後に、ベタ印字を行い、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ(住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18)で剥ぎ取り、それを新しいコピー用紙に貼り付けた。その粘着テープを貼り付けたコピー用紙の白色度(B)を、白色度計(日本電色社製)で測定し、同様に、粘着テープだけを貼り付けたコピー用紙の白色度(A)を測定した。その白色度(A)と白色度(B)の差 $\Delta Y$ を算出して、カブリ値とした。

【0058】(参考例1) 冷却管付4ツ口フラスコに、マグネタイト(戸田工業社製、商品名「MAT-305」)100部、トルエン300部、疎水化処理剤としてビニルトリメトキシシラン1部を入れ、80℃で2時間攪拌して疎水化処理を行なった。大量のトルエンでマグネタイトを洗浄した後、乾燥して、疎水化処理された

マグネタイトを得た。  
【0059】(実施例1) スチレン80.5部、n-ブチルアクリレート19.5部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g=94^\circ\text{C}$ )0.3部及びジビニルベンゼン0.5部からなるコア用重合性単量体、t-ドデシルメルカプタン1.2部、参考例1で得られた疎水化処理したマグネタイト45部、帯電制御樹脂(藤倉化成社製、商品名「FCA-626-NS」;重量平均分子量24,000、ガラス転移温度60℃)2部、離型剤としてジペンタエリスリトールヘキサミリスレート(吸熱ピーク温度:65℃)10部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物を得た。

【0060】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化コロイド)分散液を調製した。生成した

上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器(島津製作所社製)で測定したところ、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径 $D_{p50}$ が0.35 $\mu\text{m}$ で、同90%である粒径 $D_{p90}$ が0.62 $\mu\text{m}$ であった。一方、メチルメタクリレート2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴は、 $D_{p90}$ が1.6 $\mu\text{m}$ であった。

【0061】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、商品名「パーブチルO」)6部添加後、エバミルダ(荏原製作所社製、機種名「MDN303V」)を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後にサンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、体積平均粒径( $d_v$ )は7.0 $\mu\text{m}$ であった。更に、前記シェル用重合性単量体の水分散液に水溶性開始剤(和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ハイドロキシエチル)-プロピオンアミド))0.3部を溶解した後、それを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、コアシェル型着色粒子の水分散液を得た。

【0062】上記により得たコアシェル型着色粒子の水分散液を、攪拌しながら、25℃で10分間、硫酸により洗浄して、系のpHを4.5以下にした。この水分散液を濾過し、連続式ベルトフィルター(住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」)を用いて脱水、洗浄し、固形分を濾過分離した。その後、乾燥機にて45℃で10時間乾燥し、コアシェル型着色粒子を得た。この結果、得られた着色粒子の体積平均粒径 $d_v$ は7.0 $\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $d_p$ は5.9 $\mu\text{m}$ で、この比 $d_v/d_p$ は1.18であった。また、粒径16 $\mu\text{m}$ 以上の着色粒子が2.8体積%であり、粒径2~3.17 $\mu\text{m}$ の着色粒子が6.1個数%であり、球形度は1.05であった。

【0063】上記により得られた着色粒子100部に、平均粒径12nm、疎水化度65%のシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX200」)0.8部、平均粒径30nm、疎水化度63%のシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX50」)0.5部、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ 、球形度1.12であるスチレン-メタクリル酸メチル共重合体粒子0.3部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して電子写真用トナーを得た。得られたトナーについて、トナー特性及びそのトナーを用いた画質評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0064】

\* \* 【表1】

【表1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
疎水化処理磁性粉	45	45	45		45
疎水化未処理磁性粉				45	
帯電制御樹脂	2	2		2	2
帯電制御剤			2		
着色粒子特性					
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.0	5.2	7.2	7.6	5.2
2~3.17 $\mu\text{m}$ の着色粒子 (個数%)	6.1	29.5	7.1	3.4	42.5
16 $\mu\text{m}$ 以上の着色粒子 (体積%)	2.8	1.2	2.5	6.7	5.6
平均球形度	1.05	1.08	1.06	1.27	1.10
トナー特性					
体積固有抵抗 ( $\log(\Omega \cdot \text{cm})$ )	10.91	10.91	10.85	10.35	10.87
N/N帯電 ( $\mu\text{C/g}$ )	-32	-38	-25	-20	-33
H/H帯電 ( $\mu\text{C/g}$ )	-28	-33	-14	-12	-25
画質評価					
フィルミング (枚)	20000以上	20000以上	20000以上	20000以上	5000
白筋 (枚)	20000以上	20000以上	20000以上	10000	10000
N/Nカブリ	2.5	2.2	12.3	20.5	5.6
H/Hカブリ	3.2	3.6	30	45	9.7

【0065】 (実施例2) 実施例1において、イオン交換水250部に塩化マグネシウム (水溶性多価金属塩) 14.3部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム (水酸化アルカリ金属) 8.7部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド (難水溶性の金属水酸化物コロイド) 分散液を調製した以外は、実施例1と同様にして着色粒子を作製した。得られた着色粒子100部に、平均粒径12nm、疎水化度65%のシリカ (日本アエロジル社製、商品名「RX200」) 1.1部、平均粒径30nm、疎水化度63%のシリカ (日本アエロジル社製、商品名「RX50」) 0.7部、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ 、球形度1.12であるスチレン-メタクリル酸メチル共重合体粒子0.4部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して電子写真用トナーを得た。得られた着色粒子及びトナーについて、着色粒子特性、トナー特性及びそのトナーを用いた画質評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0066】 (比較例1) 実施例1において、帯電制御樹脂2部を用いる代わりに、帯電制御剤 (オリエント化学工業社製、商品名「ボントロンE-84」) 2部を用いた他は、実施例1と同様にして、着色粒子及び電子写真用トナーを得た。得られた着色粒子及びトナーについて、着色粒子特性、トナー特性及びそのトナーを用いた画質評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0067】 (比較例2) 実施例1において、参考例1で得られた疎水化処理した磁性粉45部を用いる代わりに、疎水化処理をしない磁性粉 (戸田工業社製、商品名「MAT-305」) 45部を用いた他は、実施例1と同様にして、着色粒子及び電子写真用トナーを得た。得られた着色粒子及びトナーについて、着色粒子特性、ト

ナー特性及びそのトナーを用いた画質評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0068】 (比較例3) スチレン90部及びn-ブチルアクリレート10部からなる重合性単量体、参考例1で得られた疎水化処理したマグネタイト60部、スチレンとN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートとの共重合体 (モノマー比9:1、数平均分子量20,000) 10部からなる重合性単量体組成物を70℃に加温して、溶解分散させた。次いで、これを高剪断力混合装置 (特殊機化工業株式会社製、商品名「TKホモミキサー」) を備えた容器中で、60℃に加熱しながら5分間混合した後、アゾビスイソブチロニトリル3部を溶解させた。別途、イオン交換水500部に、分散剤としてシリカ微粒子 (日本アエロジル社製、商品名「#200」) 5部添加して、60℃に加温した後、上記TKホモミキサーの攪拌下に上記重合性単量体組成物を添加し、更に8000rpmで1時間攪拌した。その後、この混合液を、攪拌翼を装着した反応器で攪拌して、重合を完結させて、着色粒子の水分散液を得た。得られた水分散液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、分散剤を溶解させ、濾過と洗浄を繰り返した後、乾燥して着色粒子を得た。

【0069】 得られた着色粒子100部に、平均粒径12nm、疎水化度65%のシリカ (日本アエロジル社製、商品名「RX200」) 1.1部、平均粒径30nm、疎水化度63%のシリカ (日本アエロジル社製、商品名「RX50」) 0.7部、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ 、球形度1.12であるスチレン-メタクリル酸メチル共重合体粒子0.4部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、電子写真用トナーを得た。得られた着色粒子及び電子写真用トナーについて、着色粒子特性、ト

一特性及びそのトナーを用いた画質評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0070】表1の結果から、以下のことがわかる。本発明で規定した帯電制御樹脂を含有せずに、帯電制御剤を含有している比較例1のトナーは、温度23℃、湿度50%の(N/N)環境下及び温度35℃、湿度80%の(H/H)環境下で連続印字するとカブリが発生し易い。本発明で規定した疎水化処理された磁性粉を含有せずに、疎水化処理をしていない磁性粉を含有している比較例2のトナーは、白筋が発生し易く、温度23℃、湿度50%の(N/N)環境下及び温度35℃、湿度80%の(H/H)環境下で連続印字するとカブリが発生し易い。本発明で規定した粒径分布から外れている着色粒子を含有している比較例3のトナーは、フィルミングと白筋が発生し易く、温度35℃、湿度80%の(H/

H)環境下で連続印字するとカブリが発生し易い。

【0071】これに対して、本発明の電子写真用トナーは、フィルミングや白筋の発生がなく、温度35℃、湿度80%という高温高湿環境下におかれてもカブリの少ない画像を形成できることがわかる。

【0072】

【発明の効果】本発明によって、非磁性一成分現像法による電子写真法において、人体に対して悪影響があると考えられるPAHを含有するカーボンブラックを使用することなく、安定した帯電性と高い耐久性を有する電子写真用トナーを提供すること、特に印字枚数が多くなっても白筋やフィルミングの発生がなく、高温高湿環境下でカブリの発生が少ない画像を形成できる電子写真用トナーが提供される。